УДК 543:253:546.94

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСМИЯ В РУДАХ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

А.А. Сечина, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: Frog555@yandex.ru

Усовершенствованы методы вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии для определения содержания осмия в пробах сульфидных медно-никелевых руд и медных и никелевых концентратов за счет добавления к фоновому электролиту пероксида водорода. Рассмотрен механизм процессов электровосстановления тетраоксида осмия и электроокисления образующихся на электроде осадков металлического осмия и диоксида осмия. Объяснена природа «обратного» пика при инверсионной вольтамперометрии тетраоксида осмия. Установлено, что оптимальным фоновым электролитом для анализа содержания осмия является 0,001 М серная кислота, содержащая 0,4 моль/л пероксида водорода. Рассчитаны метрологические характеристики методов вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии. Применимость методов проверена на стандартных образцах.

Проблема определения содержания осмия в различных объектах достаточно широко изучалась российской и зарубежной наукой. Для определения содержаний осмия в пределах $1\cdot10^{-7}...1\cdot10^{-5}$ моль/л в различных объектах анализа получили распространение сорбционно-фотометрический [1], кинетический [2–4], спектрофотометрический методы [5], атомно-абсорбционная спектроскопия [6] и т. д. Не потеряли свою актуальность и методы вольтамперометрии (ВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для определения содержания осмия в форме Os (8+). Достаточно хорошо изучено электрохимическое поведение тетраоксида осмия на различных графитовых [7] и платиновых электродах [8]. Проанализированы различные электролиты в качестве фоновых: щелочные, серно-, соляно-, фосфорнокислые и другие. Описан высокочувствительный метод ИВА для определения осмия (8+) по «обратным» пикам в присутствии H_2O_2 [9] и метод ВА в присутствии бромат-ионов [10].

Как правило, в рудах осмий встречается в незначительных количествах. Помимо осмия в руде содержатся Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, а также Ag, Au, As, Si, Ni, Cu, Fe и т. д.

В связи с таким многообразием состава матриц анализируемых проб все методы определения осмия предусматривают предварительное его выделение. Для этого используют метод экстракционного выделения или метод дистилляции [11].

Целью данной работы является усовершенствование методики определения содержания осмия (8+) в сульфидных медно-никелевых рудах, медных и никелевых концентратах методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии за счет добавления к фоновому электролиту пероксида водорода и описание механизмов процессов электровосстановления и электроокисления тетраоксида осмия на электроде.

Экспериментальная часть

Определение осмия (8+) проводилось с использованием компьютеризированного вольтамперометрического анализатора ТА-2 (ООО «ИТМ», г. Томск) в двухэлектродной электролитической ячейке со сменными стаканчиками. В качестве индикаторного электрода использовался графитовый электрод, приготовленный по методике [12]. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

Стандартный раствор осмия с концентрацией $2,15\cdot10^{-2}$ моль/л готовили из навески осмиевой кислоты, растворяя ее в 1 М NaOH. Концентрацию осмия устанавливали иодометрическим титрованием [13]. Рабочие растворы тетраоксида осмия с концентрациями $3,9\cdot10^{-4}$, $3,9\cdot10^{-5}$ и $3,9\cdot10^{-6}$ моль/л готовили в день проведения анализа разбавлением стандартного раствора 0,001 М H_2SO_4.

Для контроля правильности результатов анализа использовали стандартные образцы никелевого концентрата (КН-1) ГСО 1702-86, медного концентрата (КМ-1) ГСО 1701-86, сульфидной медно-никелевой руды (ВП-2) ГСО 927-85, сульфидной медно-никелевой руды (ВТ-1) ГСО 929-86.

Методика эксперимента

Для переведения осмия в раствор навеску пробы массой 1 г сплавляют с трехкратным избытком пероксида натрия. При этом образуются водорастворимые осматы. Плав выщелачивают дистиллированной водой, помещают в перегонную колбу, постепенно нейтрализуют раствор примерно 10 мл концентрированной серной кислоты (1:1) и отгоняют при температуре 105...110 °С в течение 30...40 мин. В перегонную колбу по каплям добавляют 10...15 мл окислителя (в данном случае 30 % пероксид водорода) для оптимизации процесса образования OsO_4. Поскольку OsO_4 отгоняется совместно с водяным паром, то во избежание разбавления поглотителя между перегонной колбой и приемниками ставят ловушку с дистиллированной водой, подкисленной $HClO_4$. За 5 мин до окончания процесса отгонки ловушку нагревают до 80...90 °С. В течение всей отгонки через систему прокачивают воздух. Образующийся в процессе отгонки OsO_4 улавливается в двух приемниках в 0,001 М H_2SO_4. Во время отгонки оба приемника охлаждают смесью

воды со льдом. После такой пробоподготовки осмий находится в растворе в форме OsO_4.

После отгонки содержимое приемников объединяют и промывают приемники 2...4 мл 0,001 М H_2SO_4. Раствор из приемников и промывные воды переносят в градуированную пробирку емкостью 20 мл и разбавляют до метки 0,001 М H_2SO_4. Отбирают аликвотную часть раствора (5 мл), добавляют 4,5 мл 0,001 М H_2SO_4 и 0,5 мл 30 % H_2O_2. Определяют содержание осмия в пробе методом вольтамперометрии или инверсионной вольтамперометрии при 293 K.

Результаты и их обсуждение

Электрохимическое восстановление OsO_{4aq} на различных типах графитовых электродов протекает в две стадии [7]: на первом этапе идет образование малорастворимого диоксида осмия, который в дальнейшем электрохимически восстанавливается до металла

$$OsO_4 \rightarrow OsO_2 \rightarrow Os \qquad (*)$$

На вольтамперных кривых наблюдается один катодный пик при концентрации OsO_4 в анализируемом растворе меньше $7,5\cdot10^{-6}$ моль/л при потенциале 0,05 В, а при концентрациях OsO_4 больше $7,5\cdot10^{-6}$ моль/л наблюдаются два катодных пика, один при потенциале 0,1 В, другой около –0,2 В.

Дальнейшее электрохимическое окисление образующегося осмия также имеет две стадии: металлический осмий окисляется до диоксида осмия, который при изменении потенциала окисляется до тетраоксида осмия. При этом на вольтамперных кривых электроокисления осмия наблюдаются два пика: один при 0,4 В, другой при 0,65 В

$$Os \rightarrow OsO_2 \rightarrow OsO_4$$

На рис. 1 представлена характерная циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления OsO_4 и электроокисления полученного осадка на электроде.

Картина несколько меняется, если ввести в фоновый электролит пероксид водорода. На вольтамперных кривых электровосстановления OsO_4 на фонах, содержащих H_2O_2, наблюдается один катодный пик электрохимического восстановления OsO_4 при потенциале –0,1 В, который значительно превышает по величине пик электровосстановления OsO_4 без добавления в фоновый электролит пероксида водорода (рис. 2). При значительном увеличении концентрации OsO_4 в исследуемом растворе катодный пик раздваивается, при этом потенциалы пиков –0,3 и –0,15 В. На основе полученных данных можно сделать вывод, что процесс электровосстановления OsO_4 на фонах, содержащих пероксид водорода, протекает в две стадии.

На основе экспериментальных данных сделан вывод о том, что процесс электровосстановления OsO_4 происходит по EC(R)E-механизму. То есть, помимо электрохимических реакций (*) в присутствии H_2O_2 также наблюдается и химическое взаимодействие OsO_2 и H_2O_2 с образованием OsO_4, который, в свою очередь, принимает участие в электрохимическом восстановлении. За счет дополнительного образования OsO_4 на катодной вольтамперограмме наблюдается увеличение пика электровосстановления OsO_4

$$OsO_2+2H_2O_2=OsO_4+2H_2O$$

Параллельно, в процессе электрохимического восстановления тетраоксида осмия в растворе происходит разложение пероксида водорода по реакции:

$$H_2O_2=H_2O+O_2$$

Наличие в растворе соединений осмия ускоряет процесс разложения пероксида водорода. Образующийся при этом кислород способен адсорбироваться на рыхлых осадках Os и OsO_2, образующихся на электроде в процессе электрохимического восстановления тетраоксида осмия.

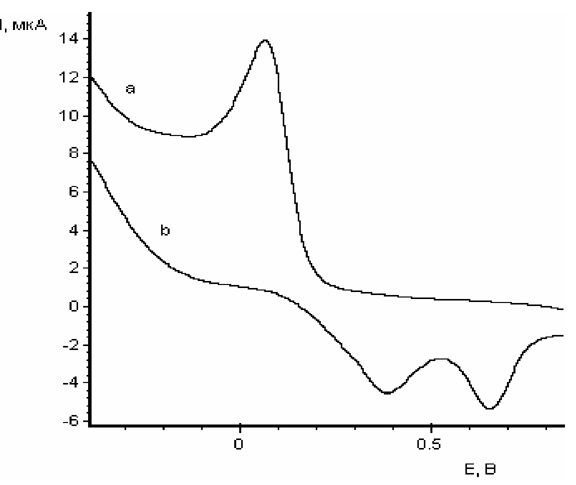


Рис. 1. *Циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления OsO_4 (a) и электроокисления полученного на электроде осадка (b): фон 0,001 М H_2SO_4, $C_{OsO_4}=3,94\cdot10^{-6}$ моль/л*

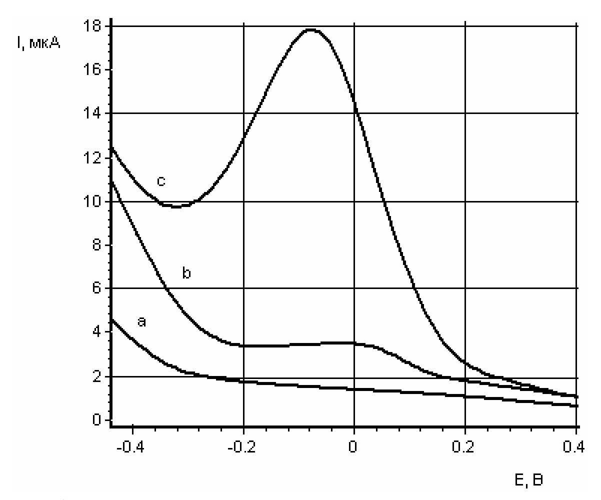


Рис. 2. *Вольтамперные кривые электровосстановления OsO_4: a) фон 0,001 М серная кислота; b) $C_{OsO_4}=3,9\cdot10^{-5}$ моль/л; c) $C_{OsO_4}=3,9\cdot10^{-5}$ моль/л, $C_{H_2O_2}=0,4$ моль/л*

При дальнейшем электрохимическом окислении на вольтамперограмме наблюдается «обратный» двойной пик.

Проведенные исследования по определению природы «обратного» пика показали, что «обратный» пик наблюдается при использовании в качестве фонового электролита 0,001 М H_2SO_4 с добавлением окислителя (H_2O_2, K_2CrO_4, $KBrO_3$). На основании этого высказано предположение, что формирование «обратного» пика связано с протеканием химических и электрохимических реакций.

Осажденный на электроде металлический осмий электрохимически окисляется до OsO_2.

При этом кислород, осажденный на Os, восстанавливается; на вольтамперной кривой окисления регистрируется первый «обратный» пик:

$$2O_2+4H^++4e=2H_2O_2$$

При дальнейшем изменении потенциала диоксид осмия электрохимически окисляется до тетраоксида осмия. В то же время диоксид осмия может химически взаимодействовать с пероксидом водорода с образованием тетраоксида осмия:

$$OsO_2+2H_2O_2=OsO_4+2H_2O$$

При этом кислород, адсорбированный на осадке OsO_2, восстанавливаясь, дает второй «обратный» пик:

$$2O_2+4H^++4e=2H_2O_2$$

То есть при электроокислении образовавшихся на электроде осадков Os и OsO_2 на вольтамперограмме наблюдаются пики электровосстановления кислорода, адсорбированного на этих осадках.

На рис. 3 показана циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления OsO_4 и электроокисления полученного осадка на электроде при использовании в качестве фонового электролита 0,001 М H_2SO_4 с содержанием 0,4 моль/л H_2O_2.

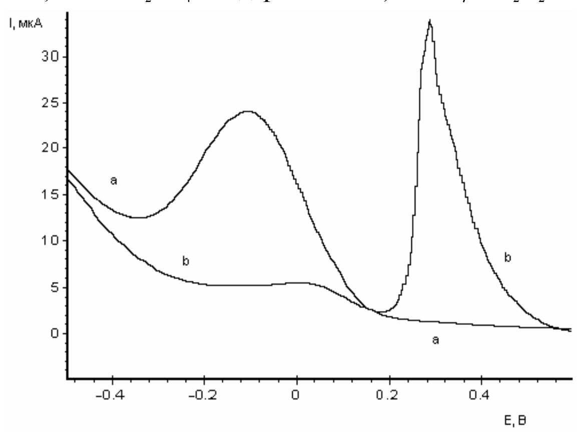


Рис. 3. *Циклическая вольтамперограмма процессов электровосстановления OsO_4 (а) и электроокисления полученного осадка на электроде (b): фон 0,001 М H_2SO_4, $C_{H_2O_2}$=0,4 моль/л, C_{OsO_4}=3,94·10^{-6} моль/л*

Для определения OsO_4 в работах Л.А. Швец [7, 14–16] было предложено использование в качестве фонового электролита 0,01 М НСООН и 0,001 М H_2SO_4. Использование 0,1 М H_2SO_4 также было предложено для определения OsO_4 по обратным анодным пикам в присутствии H_2O_2 методом ИВА [9]. В работе [10] предложено использовать для вольтамперометрического определения OsO_4 в качестве фонового электролита 0,05 М фосфатный буфер (pH=5,5).

На рис. 4 приведены зависимости тока электровосстановления OsO_4 на различных фоновых электролитах, содержащих H_2O_2. На рисунке качественно видно, что наибольший коэффициент чувствительности при определении осмия методом вольтамперометрии достигается при использовании в качестве фонового электролита 0,001 М H_2SO_4, содержащей 0,4 моль/л H_2O_2. Исходя из этого, мы считаем данный электролит оптимальным.

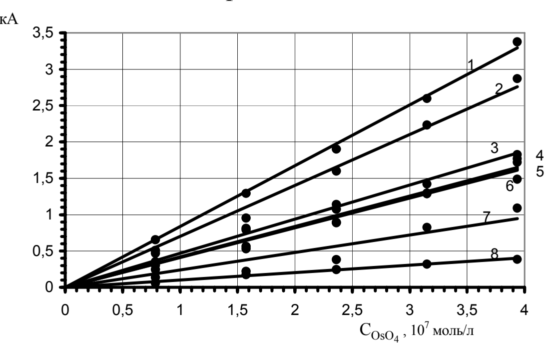


Рис. 4. *Градуировочные зависимости электровосстановления OsO_4 на различных фоновых электролитах, содержащих пероксид водорода ($C_{H_2O_2}$=0,4 моль/л): 1) 0,001 М H_2SO_4; 2) 0,4 М H_2O_2; 3) 0,05 М фосфатный буфер (pH=5,5); 4) 0,1 М H_2SO_4; 5) 0,1 М HCl; 6) 0,01 М НСООН; 7) 0,1 М CH_3COOH; 8) 0,1 М HNO_3*

Использование в качестве фонового электролита серной кислоты с пероксидом водорода снижает предел обнаружения при анализе осмия в пробах по сравнению с электролитом без пероксида водорода на 7 % при ВА и на 11 % при ИВА (табл. 1). Одновременно расширяется диапазон определяемых содержаний осмия как в методе ВА, так и в методе ИВА.

Таблица 1. *Метрологические характеристики методов ВА и ИВА при определении осмия с использованием в качестве фоновых электролитов 0,001 М H_2SO_4 и 0,001 М H_2SO_4 с содержанием 0,4 моль/л H_2O_2. S – относительное отклонение*

Характеристика, моль/л	Метод ВА				Метод ИВА			
	H_2SO_4	S, %	H_2SO_4+ H_2O_2	S, %	H_2SO_4	S, %	H_2SO_4+ H_2O_2	S, %
Предел обнаружения	3,00·10^{-8}	10,65	2,10·10^{-9}	9,87	7,60·10^{-9}	11,34	8,00·10^{-10}	11,48
Нижняя граница	7,00·10^{-7}	9,57	2,10·10^{-8}	8,68	2,40·10^{-8}	8,21	4,70·10^{-10}	7,33
Верхняя граница	3,12·10^{-4}	5,87	3,90·10^{-3}	4,07	2,36·10^{-7}	4,76	3,24·10^{-4}	3,29

Методика определения содержания осмия в пробах методами ВА и ИВА с использованием в качестве фонового электролита 0,001 М H_2SO_4 с содержанием 0,4 моль/л H_2O_2, проверена на стандартных образцах. При расчете использовался метод стандартных добавок. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Результаты определения осмия в стандартных образцах методами ВА и ИВА*

Объект анализа	Аттестованное содержание осмия, моль/л	Найдено осмия, моль/л	
		Метод ВА	Метод ИВА
КН-1	$7,2\cdot10^{-6}\pm1,2\cdot10^{-6}$	$6,7\cdot10^{-6}\pm0,7\cdot10^{-6}$	$7,4\cdot\cdot10^{-6}\pm0,8\cdot10^{-6}$
КМ-1	$2,6\cdot10^{-6}\pm0,2\cdot10^{-6}$	$2,3\cdot10^{-6}\pm0,2\cdot10^{-6}$	$2,9\cdot10^{-6}\pm0,2\cdot10^{-6}$
ВП-2	$2,0\cdot10^{-6}\pm0,6\cdot10^{-6}$	$1,7\cdot10^{-6}\pm0,2\cdot10^{-6}$	$2,8\cdot10^{-6}\pm0,2\cdot10^{-6}$
ВТ-1	$2,4\cdot10^{-6}\pm1,2\cdot10^{-6}$	$2,4\cdot10^{-6}\pm0,2\cdot10^{-6}$	$3,4\cdot10^{-6}\pm0,4\cdot10^{-6}$

Определению осмия методом ВА мешают практически все компоненты проб. Не влияют на пик электровосстановления осмия только рутений, иридий и золото.

В методе ИВА определению осмия мешают большинство благородных металлов, находящихся в пробе, за исключением иридия и рутения. Содержащиеся в пробе неблагородные металлы мешают определению незначительно.

На основании проведенных исследований в качестве подготовки пробы к определению был выбран метод дистилляционного отделения осмия по методике [11].

Выводы

Усовершенствованы методики определения содержания осмия (8+) в сульфидных медно-никелевых рудах, медных и никелевых концентратах методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии за счет добавления к фоновому электролиту пероксида водорода.

Установлено, что механизм электровосстановления тетраоксида осмия протекает по EC(R)E-механизму. При инверсионной вольтамперометрии формирование «обратного» пика обусловлено электровосстановлением кислорода с осадков металлического осмия и его диоксида.

Оптимальным фоновым электролитом для определения содержаний осмия методами вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии является 0,001 М серная кислота, содержащая 0,4 моль/л пероксида водорода.

Показано, что добавка пероксида водорода в фоновый электролит обеспечивает снижение предела обнаружения осмия в пробах на 7 % при вольтамперометрическом определении и на 11 % при инверсионном вольтамперометрическом определении с одновременным расширением области определяемых концентраций.

Предел обнаружения осмия методом вольтамперометрии $2,1\cdot10^{-9}$ моль/л с погрешностью 9,9 %. Предел обнаружения осмия методом инверсионной вольтамперометрии $8,0\cdot10^{-10}$ моль/л с погрешностью 11,5 %.

Рекомендуется использование вольтамперометрического метода при содержаниях осмия в пробах $2,1\cdot10^{-8}...3,90\cdot10^{-3}$ моль/л и инверсионно-вольтамперометрического метода при содержаниях $4,7\cdot10^{-10}...3,24\cdot10^{-4}$ моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосев В.Н., Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – № 8. – С. 796–799.
2. Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Орлова В.А., Шумская Т.В., Горбачева С.А. Определение следовых количеств осмия в природных объектах // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – № 9. – С. 982–987.
3. Хомутова Е.Г., Рысев А.П. Определение осмия в сложных объектах кинетическим методом без отделения от основы // Заводская лаборатория. – 1995. – Т. 61. – № 11. – С. 1–3.
4. Хомутова Е.Г., Рысев А.П. Кинетическое определение микроколичеств осмия без отделения от матрицы дистилляцией // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51. – № 5. – С. 514–517.
5. Balcerzak M., Swiecicka E. Rapid simultaneous determination of ruthenium and osmium in aqueous solutions of their tetroxides by second-order derivative spectrophotometry // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V. 349. – № 1–3. – P. 53–57.
6. Taddia M., Lucano C., Juris A. Analytical characterization of supramolecular species – determination of ruthenium and osmium in dendrimers by electrothermal atomic absorption spectrometry // Anal. Chim. Acta. – 1998. – V. 375. – № 3. – P. 285–292.
7. Колпакова Н.А., Швец Л.А. Выбор индикаторного электрода для инверсионно-вольтамперометрического определения осмия // Заводская лаборатория. – 1986. – Т. 52. – № 12. – С. 4–6.
8. Касиков А.Г. Электрохимическое поведение тетраоксида осмия на платиновом электроде в растворе некоторых кислот // В кн.: Исследования по физико-химическим основам технологии переработки сырья / Под ред. С.И. Печенюк. – Л.: Наука, 1983. – С. 28–38.
9. Колпакова Н.А., Каминская О.В., Яговкина Е.В. Определение осмия в минеральном сырье методом кинетической инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – Т. 64. – № 4. – С. 9–12.
10. Ensafi Ali A., Zarei K. Determination of ultratrace amounts of osmium using catalytic wave of OsO_4-bromate system by voltammetric method // Anal. Sci. – 1999. – V. 15. – № 9. – P. 851–855.
11. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 1. – М.: Мир, 1969. – 192 с.
12. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.: Химия, 1972. – 192 с.
13. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Кн. II. Количественный анализ. – М.: Химия, 1975. – 320 с.
14. Швец Л.А., Колпакова Н.А. Определение осмия методом ИВА в технологических продуктах // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – № 10. – С. 1858–1862.
15. Колпакова Н.А., Швец Л.А., Стромберг А.Г. Электрохимическое поведение тетраоксида осмия в кислых средах // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 5. – С. 736–745.
16. Швец Л.А. Электрохимическое поведение осмия на твердых электродах и его инверсионно-вольтамперометрическое определение в промышленных объектах: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1987. – 213 с.